

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-140478

(43)Date of publication of application : 14.06.1991

(51)Int.Cl.

C23F 11/14

B22F 1/02

C23F 11/12

(21)Application number : 02-263980

(71)Applicant : AKZO NV

(22)Date of filing : 03.10.1990

(72)Inventor : MACK ARTHUR G

(30)Priority

Priority number : 89 416570 Priority date : 03.10.1989 Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF OXIDATION RESISTANT METALLIC POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a conductive metallic surface which exhibits an improved oxidation stability by heating the metallic surface consisting of copper, nickel, etc., in the presence of an amine compd. and a phenolic compd. and separating the resulted surface from a reagent and reaction product.

CONSTITUTION: The metal is selected from a group consisting of copper, Ni, Co, silver and Pd. The metallic surface is heated in the presence of the amine compd. which has a coordinative functional substituent and isolates an amine nitrogen atom and functional substituent by 2 to 6 pieces of atoms and the phenolic compd. which is selected from 1,2-dihydroxybenzene and derivatives having a substituent at its benzene ring. The resulted electrically conductive and oxidation resistance surface is substantially separated from the reagent and the reactive product. As a result, the compsns. useful for making the metallic surface conductive and oxidation resistant are provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-140478

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 23 F 11/14  
B 22 F 1/02  
C 23 F 11/12

識別記号

1 0 1

B

1 0 2

庁内整理番号

7179-4K

7511-4K

7179-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)6月14日

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全9頁)

⑮ 発明の名称 耐酸化性金属粉末の製造法

⑯ 特 願 平2-263980

⑰ 出 願 平2(1990)10月3日

優先権主張 ⑱ 1989年10月3日 ⑲ 米国(US) ⑳ 416,570

⑳ 発 明 者 アーサー ジー. マツ アメリカ合衆国, イリノイ州 60565, ネイバービル, ブ  
ク ロード 731 11 エス.  
㉑ 出 願 人 アクゾ ナームローゼ オランダ国, 6824 ベーエム アンヘム, フェルベルウエ  
フエンノートシャッ ヒ 76  
㉒ 代 理 人 弁理士 松井 光夫

明 示 書

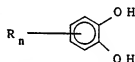
1. 発明の名称

耐酸化性金属粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 金属物体の表面を処理する方法であって、該金属が銅、ニッケル、コバルト、銀およびパラジウムからなる群より選択され、ここで、該表面を(i) 配位性の官能性置換基を有する基を少なくとも1個有し、アミン窒素原子および官能性置換基が2～6個の他の原子で隔てられておるもののアミン化合物、ならびに(ii) 1,2-ジヒドロキシベンゼンおよびベンゼン環に置換基を有するその誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1つのフェノール化合物の存在下で加熱し；そして得られた電気伝導性でかつ耐酸化性の表面を、上記試薬および反応生成物から實質的に分離する方法。
2. 該金属が銅およびニッケルからなる群より選択される請求項1記載の方法。

3. 該少なくとも1つのフェノール化合物(ii)が、次式：



ここで、nは0～4の値を有する整数であり、Rはそれぞれ独立して有機基を表す、を有する請求項1記載の方法。

4. 該有機基が、置換もしくは非置換の、直鎖もしくは分枝状のアルキルまたはアルケニル基、酸基、アルデヒド基、エステル基、エーテル基、アミノ基またはアミド基である請求項3記載の方法。
5. 該少なくとも1つのフェノール化合物(ii)が、1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-*t*-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼン、3,5-ジ-*t*-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼン、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドおよび3,4-ジヒドロキシ安息香酸からなる群より選ばれた請求項4記載の方法。

6. 処理されるべき該表面が、金属酸化物コーティングを備えている請求項1記載の方法。
7. 該加熱を、さらにエチレングリコールの存在下で行う請求項1記載の方法。
8. 該加熱を、アミン化合物(i) 0.1 ~ 20重量%および少なくとも1つのフェノール化合物(ii) 0.1 ~ 20重量%を含有するエチレングリコール溶液中で行う請求項7記載の方法。
9. 該加熱を、100 ~ 300 °Cの温度で、該表面層の金属酸化物を実質的にすべて還元するために十分長い時間行う請求項1記載の方法。
10. 該金属物体が、500  $\mu$ mより下の粒径を有する金属粒子である請求項1記載の方法。
11. 該金属物体が、粒子が金属酸化物表面コーティングを備えている市販の非伝導性金属粉末を構成する請求項10記載の方法。
12. 金属物体の表面を処理するために有用な組成物であって、該金属が銅、ニッケル、コバルト、銀およびパラジウムからなる群より選択され、組成物が、

#### (産業上の利用分野)

本発明は、酸化および電気伝導性の損失に対する改善された抵抗性を示す伝導性金属粉末の製造を含む、金属物体の表面処理に関する。そのような粉末は、電子工業、例えば誘電性の表面の金属被覆において、または充填材入り熱硬化性ポリマー、表面取り付け部品のための伝導性接着剤、EMI塗料、回路のためのポリマーの粘質なフィルムベーストおよびEMIガasketのための伝導性エラストマーの充填材としての用途が見出される。

本発明はさらに、金属表面を電気伝導性にし、かつ耐酸化性にするために有用な物質組成物に関する。

(従来の技術および発明が解決しようとする課題)

金属粉末は、電気伝導性製品の製造において広く使用されている。金のような貴金属は酸化に抵抗するのに十分不活性であり、また銀は電気伝導性を保持した酸化物を形成するのに対して、銅やニッケルのようなあまり高価でない金属は、空気

(i) 配位性の官能性置換基を有する基を少なくとも1個有し、アミン窒素原子および官能性置換基が2~6個の他の原子で隔てられており、そのアミン化合物0.01~20重量%；

(ii) 1,2-ジヒドロキシベンゼンおよびベンゼン環に置換基を有するその誘導体から選ばれた、少なくとも1つのフェノール化合物0.01~20重量%；ならびに

残部のエチレングリコール

のエチレングリコール溶液から本質的になる組成物。

13. (i) 該アミン化合物0.1 ~ 10重量%；

(ii)(a) 1,2-ジヒドロキシベンゼン0.1 ~ 10重量%；

(ii)(b) 3,5-ジ-*t*-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼン0.1 ~ 10重量%；および

残部のエチレングリコール

のエチレングリコール溶液から本質的になる請求項12記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

にさらされると直ぐに酸化される。所望の粒子径の銅やニッケル粉末においては、市販に入手可能なように、非伝導性の銅またはニッケル酸化物の表面層が直ちに、その粉末がいかなる非常に大きな伝導性も示さないほど広く形成される。

この問題は当技術分野で認識されてきた。そして、金属粉末を誘電基板上に堆積させるちょうど前、またはその間に、酸化物層を還元することが提案されてきた(米国特許第4,614,837号明細書および欧州特許出願第297,677号)。これらの公知の方法は、還元の後さらに直ちに加工することが必要となるという不便さの欠点をもつ。なぜなら、形成された伝導性表面は、速い再酸化に対する大きな抵抗性が不足しているからである。

より特に、金属粉末を樹脂の組成物中に組み込むことに注意を向けている他の公知の方法は、ある種の抗酸化剤および/またはカップリング剤を、金属粉末上に堆積させるかまたは、樹脂組成物中に含有させることを利用して、伝導性粉末の保護を提案している。

英国特許出願第2,171,410号は、アミノ化合物、例えばN-ステアрил プロピレン ジアミン、およびシラン カップリング剤、例えば3-アミノプロピル トリメトキシ シランの組合せを、その上に堆積させた金属粉末を含むポリマー組成物を開示している。以下の比較実験で示したように、これらの被覆された粉末はそれだけでは、限られた貯蔵安定性を示す。

米国特許第4,387,115号明細書によれば、酸化安定化された組成物は、酸化化合物表面被膜を有する金属粉末、置換もしくは非置換のオルトもしくはパラヒドロキシベンゼン環を含有する還元剤および硬化可能な樹脂の混合物を、硬化することにより得ることができる。この混合物は任意的に、キレート形成化合物、とりわけ脂肪族ジアミン類を含むことができる。この刊行物では、得られた硬化生成物の伝導性を保持する能力を確実にするために、酸化化合物の還元は樹脂の硬化中に生じなければならないことが強調されている。したがってこの公報は、一般的な用語でそこに記載さ

れている化合物が遊離の銅またはニッケル粉末を伝導性にするについてあらゆる値を示し、それだけで再酸化に対して抵抗性にさせることについていかなる示唆も与えない。以下の比較実験は、米国特許第4,387,115号明細書の実施例1、第5番(Run No.5)で、硬化した樹脂マトリックスに封入されたときに銅粉末を伝導性にするのに有効であった還元剤およびキレート剤の組合せが、本発明の方法においては電気伝導性の銅粉末を製造するのに失敗していることを示す。

米国特許第4,382,981号明細書は、銅粉末および有機チタネートカップリング剤を含む伝導性コーティング組成物を開示している。そのような有機チタネートカップリング剤の使用は、本発明の方法の好ましい実施態様の選択可能なものであるが、以下の比較実験により、その様なカップリング剤を単独で使用しても本発明の方法においては有効でないことが示される。

米国特許第4,539,041号明細書は、とりわけ銅またはニッケルの酸化物、水酸化物または塩を、

ポリオール中に懸濁させたその固体化合物を加熱することにより、還元することによって金属粉末を形成する方法を開示する。粒子径および形状ならびに均質性は、いくつかの場合には制御され得る。しかしながら、本発明の方法は、伝導性粉末について形態の非常に広い選択性を提供する。なぜなら、出発金属粉末の形態にいくらかの限定も適用されないからである。異なる出発物質を使用すると、本発明の方法はこの公知の方法とは明確に異なっている。市販の非伝導性粉末から、エチレングリコール中での加熱により伝導性銅粉末を製造できることが見出されたが、この様にして得られた粉末は、酸化に対して抵抗性が十分でないことが示された。米国特許第4,539,041号明細書は、向上した酸化安定性を、驚くべきことに生じる本発明の試薬を使用することにより何のヒントも与えない。

いくつかの市販の銅およびニッケル粉末は、電子的な応用のために入手可能であり、これは登録商標をもつ(proprietary)抵抗性コーティングを

含むと思われる。しかしながら、試験するとこれらの粉末は、与えられた時刻に伝導性を示さなかったか、より厳しい貯蔵条件下で急速に伝導性を失った。

(課題を解決するための手段)

本発明の目的は、向上した酸化安定性を示す伝導性の金属表面を製造する方法を提供することである。さらには、中心的に製造され得て、かつ、より長い寿命を有する電子製品を製造するための、金属被覆、伝導性ペースト、伝導性プラスチック等における直接の応用のために種々のユーザーに供給することができるほどに酸化安定性が改善された伝導性金属粉末、特に銅またはニッケル粉末を提供することを目的とする。

本発明の目的はまた、金属表面を伝導性に、かつ耐酸化性にするために有用な組成物を提供することである。

これらのおよび他の目的は、存在する金属化合物が実質的にすべて還元され、かつ電気伝導性のおよび耐再酸化性の表面が得られるまで、商品金

異物体の表面を、キレート化するアミン化合物および還元性カテコール誘導体の組合せを用いて、高められた温度で処理する方法によって達成される。

本発明の方法によれば、金属が銅、ニッケル、コバルト、銀およびパラジウムからなる群より選択される、金属物体の表面を、(i) 配位性の官能性置換基を有する基を少なくとも1個有し、アミン窒素原子および官能性置換基が2〜6個の他の原子で隔てられているところのアミン化合物、ならびに(ii) 1,2-ジヒドロキシベンゼンおよびベンゼン環に置換基を有するその誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1つのフェノール化合物の存在下で加熱し、そして、得られた電気伝導性かつ耐酸性の表面を、上記試薬および反応生成物から実質的に分離する。

適した物体は、いかなる形、例えば箔、シート、棒および粒子の形を有することができる。例えば、500  $\mu\text{m}$  以下りの粒径を有する粒子であることができる。また、非金属の基板上に接着した表面

味深いものである。本発明の方法に使用されるべき出発粒子は、本発明のさらなる処理に先立ち、金属酸化物の除去を必要としない。

本発明の処理における第1の試薬(i)は、アミン化合物であり、1つ以上の水素原子を有機基によって置き換えることにより、アンモニアから誘導され得る有機化合物としてここで定義され、このアミン化合物は、銅やニッケル原子に対して配位する能力を有する官能性置換基を有する基を、少なくとも1つ有さなくてはならない。適した官能性置換基としては、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシおよびメルカプトが挙げられる。金属が、アミン窒素原子と配位してキレートを形成することを可能にするために、官能性置換基は、相互に連結した鎖に沿った他の原子(普通炭素原子)2〜6個を隔てて、後者から離れていなければならない。カルボキシ置換基の場合には、必要とされる距離を決める際に、カルボキシル炭素原子は相互に連結した鎖に属する。硬い構造、例えばパラ置換芳香族は、キレート形成を阻止し、官能性置

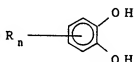
換または金属被膜は、その集合体(assembly)表面の少なくとも一部分が金属によって構成されており、かつ本発明の処理を受けやすい限り、本発明の定義に入るであろう。本発明の方法を行うに適した物体またはその関連する表面層は、主成分として、1つ以上の上記した金属、好ましくは銅またはニッケルを含み、また、さらなる成分として、他の合金化した金属または金属酸化物、金属水酸化物もしくは別の金属化合物、普通、銅またはニッケルの酸化物を、製造されたままの金属物体の表面において貯蔵中の酸化反応から得られる表面層の形状で、含むことができる。本発明の方法は、そのような表面酸化物層のゆえに普通非伝導性である、市販に入手できる商品銅またはニッケル粉末を処理するために、特に認識される。

原則として粒子の形状は本発明には重要でなく、球状、箔片状、楕長状(oblong)、繊維状、不規則であることができ、または上記した形状のいずれかの塊を構成することができる。球状もしくは箔片状またはこれらの塊を含む粉末は実際、最も興

換基の配位能力を減少させるであろう。好ましくは、官能性置換基を有する基は脂肪族基である。ヒドロキシアルキル基を有するアミン化合物は容易に入手でき、またとりわけ、どのような第1級または第2級アミンのアルコキシル化によっても製造できる。アミノアルキル基を有するアミン化合物、例えばエチレンジアミンおよびプロピレンジアミンならびにそれらのN-置換誘導体もまた、容易に入手できる。キレート化能を有する他のアミン化合物は、欧州特許出願第297,677号に記載されている。好ましいアミン化合物は、ビス-(2-ヒドロキシアルキル)  $\text{C}_{8-20}$  アルキルアミンおよびアミド、例えばビス-(2-ヒドロキシエチル) ラウリルアミンおよびN,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル) ラウラミド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミンおよびジエトリリアミンである。

本発明の処理における第2の試薬(ii)は、少なくとも1つの、置換または非置換の1,2-ジヒドロキシベンゼン(=カテコール)である。カテコ-

ルものの他に、ベンゼン環の残りの1~4個の位置で置換された誘導体のいずれも使用できる。これは、次式：



ここで、 $n$ は0~4の値を有する整数であり、

$R$ はそれぞれ独立して有機基を表す、

を有することができる。適した置換基としては、アルキルまたはアルケニル基（これはさらに置換されることができ、直鎖または分枝状であることができる）、および酸基、例えばカルボン酸およびスルホン酸基、アルデヒド基、エステル基、エーテル基、アミノ基またはアミド基が挙げられる。幾つかの場合には、これらのフェノール化合物の2つ以上の組合せが、特に有益であると思われる。好ましい試薬(ii)としては、1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-tert-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼン、3,5-ジ-tert-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼン、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドおよ

び3,4-ジヒドロキシ安息香酸が挙げられる。

先に定義したようなアミン化合物およびフェノール化合物の両方である上記の特徴(i) (ii)を結合した単独の試薬もまた、本発明の方法に使用できる。したがって、官能性置換基を有するアミンであるところの別の基で置換されている1,2-ジヒドロキシベンゼンは、キレート化作用および還元作用の両方を成し遂げ、本発明の方法において単独の試薬として使用できる。そのような単独の試薬(i) (ii)の例としては、N-(N'-2-アミノエチル 2-アミノエチル) 1,2-ジヒドロキシベンズアミンおよびジエタノールアミノエチル 3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステルである。

本発明の処理は、還元反応が生じるように高められた温度で行う。試薬の量は、存在する金属酸化物が実質的に完全に還元されるのに十分でなければならないが、普通過剰の試薬が使用され、過剰分は加熱後に反応生成物と共に分離される。一般に、加熱温度は100~300℃である。

この処理は、加熱温度で液体である純粋の試薬

(i) および(ii)を使用して行うことができる。しかしながら、実際には、分離工程は、次の大量の洗浄を必要とする。したがって、環境温度でより低い粘度を有し、かつ慣用の洗浄液体、例えばイソプロパノール中で高い溶解性または混和性を有する液体担体を使用するのが望ましい。

好ましい液体担体は、伝導性の銅またはニッケル粒子を容易に分離し、かつ洗浄することができるだけでなく、補助還元剤としても機能するエチレングリコールである。したがって、試薬(i) および(ii)を1重量%程度、例えば0.1~20重量%の、低い濃度で含むエチレングリコール溶液を、本発明の方法において使用することができる。

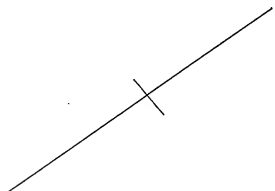
加熱を完了させると、本発明の方法では、得られた伝導性の金属表面を任意の公知の方法で分離する。粉末を構成するとき、この粒子は慣例のように濾過し、適当な溶媒、例えばアルコールで洗浄し、そして乾燥する。所望ならば、乾燥した粉末をふるいにかけて、大きな粒子および/または塊を除去することができる。

本発明の一面においては、金属物体の表面処理のために有用な組成物で、この金属がニッケル、銅、コバルト、銀およびパラジウムからなる群より選択される組成物を提供し、この組成物は、(i) 配位性の官能性置換基を有する基を少なくとも1個有し、アミン窒素原子および官能性置換基が2~6個の他の原子で隔てられているところのアミン化合物0.01~20重量%；(ii) 1,2-ジヒドロキシベンゼンおよびベンゼン環に置換基を有するその誘導体から選ばれた少なくとも1つのフェノール化合物0.01~20重量%；ならびに残部のエチレングリコールから本質的になる。

好ましくはそのような組成物は、

- (i) 上記アミン化合物0.1~10重量%；
  - (ii)(a) 1,2-ジヒドロキシベンゼン0.1~10重量%；および
  - (iii)(b) 3,5-ジ-tert-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼン0.1~10重量%；ならびに
- 残部のエチレングリコール、  
のエチレングリコール溶液から本質的になる。

これらの組成物は、本発明に従い出発金属粒子を処理するのに特に適した新規な組成物を構成するので、これは、同じ本発明の独立した実施態様を構成する。本発明の組成物の企図した使用としては、金属表面または形作られた製品の一部表面を伝導性にし、かつ耐酸化性にするために使用することが挙げられる。したがって、銅の変色したシートを、本発明の方法にしたがって、本発明の組成物中に浸漬し、加熱し、その浴から除去し、洗浄し、そして乾燥して、以後の酸化に対して向上した抵抗性のある、明るい光沢のある表面を製造する。



(Keithly 195 A digital ohmmeter) を用いてその4端子抵抗入力(4 terminal resistance input)を利用して(変更した ASTM F 390)、4プローブ法(4 probe method)を測定した。また、表面抵抗率は記載した時間間隔で再測定した。

この試験において、粉末を広げることによって空気に対する最大暴露を確実にし、かつ加熱によって、空気酸化が促進される。実際の貯蔵条件下では、例えば環境温度で閉じた容器中では、低い抵抗率値を保持したより長い貯蔵が観察され、実施例12は両貯蔵条件を比較するいくつかのデータを提供する。

#### 実施例1

銅の薄片(USB CU5000、ユナイテッド ステイツ ブロンズ(United States Bronze)社) 70ポンド(32 kg)を、ビス-(2-ヒドロキシエチル)タロウアミン(tallowamine) (Armostat 310、アクゾ(Akzo)社)、1,2-ジヒドロキシベンゼンおよび3,5-ジ-*t*-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼンをそれぞれ0.7ポンド(320g)を含むエチレングリ

#### (実施例)

本発明を、以下の実施例によりさらに説明する。ここで、対応する金属酸化物の表面層で被覆された粒子により構成されている、市販に入手可能な銅およびニッケル粉末を、本発明により処理して、電気伝導性かつ耐酸化性の銅およびニッケル粉末を製造した。

酸化安定性の妥当な速い評価を可能にするために、各試料は以下の条件下で促進されたエージング(aging)を行なわせた(71°C エージング)。乾燥した粉末試料をふるいにかけて325メッシュ(mesh)(0.044 mm)より大きい粒子を除去した。ふるいにかけた材料(10g)を1,2-ジクロロエタン(15g)中でスラリーにし、50ミクロンの引き延し棒(draw down bar)を用いてポリエーテルイミド樹脂(Ultem, ゼネラル エレクトリック(General Electric)社)のシート上に施与し、そして乾燥させた。粉末コーティングの表面抵抗率(surface resistivity)は、71°Cのオープン中に試料を置く前にケイスリー195 A デジタル オームメータ

コール385ポンド(175Kg)中に懸濁させた。この混合物を攪拌し、(約195°C)で還流させ、そして1時間この温度に保持した後、冷却し、ローゼンント(Rosenmont)濾過器で濾過した。濾過ケーキをイソプロパノール各110ポンド(50Kg)で3回洗浄し、次いで窒素バージ(purge)および真空を用いて濾過器上で乾燥した。

得られた伝導性銅薄片は、上記に示したようにして測定した初期表面抵抗率が、0.35オーム/スクエア(ohm/square)を示した。閉じた容器中で1,008時間貯蔵した後、次の試料は0.6オーム/スクエアの表面抵抗率を示した。エージング試験の結果を表Iに記載する。

#### 実施例2

銅の薄片(Poudmet 22B400TV、ポウドメット(Poudmet)社) 100gを、テトラメチルエチレンジアミンおよび3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド各2gを含むエチレングリコール250g中で、195°C 0.5時間加熱した。冷却後、濾過により薄片を分離し、イソプロパノール250 mlで3回洗浄

し、80℃の真空オープン中で乾燥し、そして325メッシュのふるいを通してふるい分けして、大きな粒子を除去した。エージング試験の結果を表Iに記載する。

#### 実施例 3

実施例2を繰り返したが、エチレングリコール溶液がN-オレイル-1,3-ジアミノプロパン(Duomeen 0L、アクゾ社)および3,4-ジヒドロキシ安息香酸をそれぞれ2g含有していたことが異なっていた。エージングの結果を表Iに示す。

#### 実施例 4

実施例2のようにして行ったが、テトラメチルエチレンジアミンおよび3,4-ジヒドロキシ安息香酸をそれぞれ2g含有したエチレングリコール溶液を使用した。エージングの結果を表Iに示す。

#### 実施例 5

実施例2のようにして行ったが、ジエチレントリアミンおよび3,5-ジ-*t*-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼンをそれぞれ1g含有したエチレングリコール溶液を使用した。エージングの結果を表

実施例7を繰り返したが、3,5-ジ-*t*-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼンを1g含有したエチレングリコール溶液を使用した。試験の結果を表Iに示す。

#### 実施例 9 (対照例)

実施例7を繰り返したが、試薬は何も添加しないエチレングリコールを使用した。実施例7～9は単独の試薬であって本発明の組合せでないものを用いた処理を表す。表Iの結果は、対照例において市販の粉末の粒子の表面に存在する銅酸化物の実質的な還元が達成され、かつ容認できる初期の抵抗率の値が得られたことを示す。しかしながら、実質的な耐酸化性は、本発明の試薬の組合せを使用した実施例1～5においてのみ得られた。

Iに示す。

#### 実施例 6 (対照例)

銅酸化物表面層を溶解し除去するために、銅の薄片(Poudmet 22BB400TV) 100gを、水：メタノール1：1の混合物800ml中、クエン酸40gを含む攪拌した溶液に添加し、1/2時間攪拌した。次いで薄片を濾過し、水(4×500ml)およびアセトン(4×250ml)で洗浄し、そして窒素雰囲気下で全部乾燥させた。得られた粉末は直ぐにエージング試験に供した。これは特定の試験条件下における保護されていない銅粉末のエージング挙動を表す。表Iを見よ。

#### 実施例 7 (対照例)

銅の薄片(Poudmet 22BB400TV) 100gをジエチレントリアミン1gを含有するエチレングリコール250g中に懸濁させた。この混合物を攪拌し、加熱して約195℃で0.5時間還流した後、冷却し、濾過し、そしてイソプロパノール(3×250ml)で洗浄した。試験結果は表Iに示す。

#### 実施例 8 (対照例)

時間 (時間)	71℃ エージングにおける表面抵抗率 (オーム/スクエア)									
	実施例					対照例				
	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	
0	0.35	0.8	0.5	0.87	0.8	0.5	1.8	3.6	3	
24	0.5	1	1.9	3.4	1.0	2.6	5.0	8	18	
48	-	-	-	-	3.0	12	6.3	-	49	
72	0.6	-	-	-	-	-	6000	52	75	
96	-	2.4	3.7	4.0	3.5	31	50	D	-	
144-168	-	1.8	9.5	6.5	6.0	660	-	-	-	
216-288	0.95	3.0	22	26	9.0	1M	150	-	325	
336-360	1.5	-	-	-	-	D	600	-	500	
408-504	-	7.9	150	68	49	-	2400	-	11K	
600-720	2.9	-	-	310	400K	-	-	-	D	
816-960	3.4	22	1M	198	D	-	-	-	-	
1104-1224	-	200	D	460	D	-	-	-	-	

表 I

記：(1) 時間範囲が示されている場合は、記録した抵抗率の値は示された時間範囲内の1点で観測した。  
(2) 記号：M:×1,000,000、K:×1,000、D:測定を断絶しなかった。



## 実施例10

ニッケル薄片 (Alcan 756、アルドリッチ (Aldrich)) 200 g を、ビス-(2-ヒドロキシエチル) タロウアミン (Armostat 310、アクソ社)、1,2-ジヒドロキシベンゼンおよび3,5-ジ-*t*-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼンをそれぞれ2 g 含むエチレングリコール (500 g) 中に懸濁させた。混合物を攪拌し、約195℃で還流させ、そして1時間この状態に保持した後、冷却し、(空気の除去をしないで) 濾過した。濾過ケーキをイソプロパノール1ℓで2回洗浄し、次いで75℃の真空オーブン中で1晩乾燥した。エージング試験の結果を表Ⅱに示す。参照のために、処理していない出発粉末についても試験した。

## 実施例11

実施例10を繰り返したが、別の購入したニッケル粉末 (3 μm、実験室グレード、アルドリッチ社) を使用した。エージング試験の結果を表Ⅱに示す。

## 実施例12

銅薄片 (Poudnet 22BB400TV) を実施例1で記載したように処理した。この処理した薄片を、空気を排除するのに何ら特定の手段を備えずに閉じた容器中に置いた。示した時間間隔で、試料を容器から取り出し、ポリエーテルイミドフィルム上に施与し、71℃エージング試験について記載したように表面伝導性を測定した。

貯蔵における時間 (時間)	表面抵抗率 (オーム/スクエア)
0	1.1
144	1.0
864	2.3
2,160	2.5

864時間の貯蔵の後取り出され、施与された試料は71℃でエージングされた：

表Ⅱ

71℃ エージングにおける表面抵抗率

(オーム/スクエア)

処理	実施例10 あり	なし	実施例11 あり	なし	Alcan 752 なし
時間(時間)					
0	0.5	1K	0.1	3.3	1
24	0.65	1K	0.1	3.3	11
1368	1.2	1.1M	0.1	5.6	105
2280	2.7	1M	0.15	7	153

注：

(1) Alcan 752 ニッケル薄片は、伝導性グレードとして販売されている。

(2) K :  $\times 1,000$

M :  $\times 1,000,000$

時間 (時間)	71℃エージングにおける 表面抵抗率 (オーム/スクエア)
0	2.3
24	11
336	47
504	6,700

閉じられた容器中での貯蔵が、伝導性銅粉末の製造および使用の実際の環境について典型的であると思われるが、71℃エージング試験は、幾つかの処理をスクリーニングし、かつ比較するためのより速い方法を提供する。上記の参考データは、71℃エージング試験に100時間合格することは、何か月もの間、伝導性を保持して普通に貯蔵した時間に対応する。

## 実施例13

1,2-ジヒドロキシベンゼン、3,5-ジ-*t*-ブチル 1,2-ジヒドロキシベンゼンおよびビス-(2-ヒドロキシエチル) タロウアミン (Armostat 310)、をそれぞれ1重量%含むエチレングリコールの溶

を170℃に加熱した。その後、変色した銅のシートをこの熱い浴に30秒間浸漬した。このシートを浴から除いた後、これをイソプロパノールで洗浄し、そして乾燥した。1か月間環境条件にさらした後、明るい光沢のある表面は、なお容易にはんだ付けすることができ、これはこの表面が再酸化から良く保護されていることを示す。

#### 比較例14

銅の薄片(Poudnet 22BB400TV)を、2-メチルヒドロキノン、ヘキサメチレントリアミンおよび1,2-ジヒドロキシベンゼンを各1g含有するジエチレングリコールモノメチルエーテル250g中で、195℃に0.5時間加熱した。次いでこの薄片を濾過により分離し、イソプロパノール250mlで3回洗浄し、80℃の真空オーブン中で乾燥し、そして71℃エージング試験により耐酸化性を試験した。0時間で表面抵抗率が600,000オーム/スクエアに達したので、試験を続けなかった。この実験は、米国特許第4,387,115号明細書の実施例1第5番で使用した化学品は、本方法においてうまく使用

できなかったことを示す。

#### 比較例15

比較例14を繰り返したが、3-アミノプロピトリメトキシシランおよびステアシルプロピレンジアミンのエチレングリコール溶液を使用した。71℃エージング試験における初期の読みが600オーム/スクエアであったので、その後また試験を続けなかった。この実験は、英国特許出願第2,171,410号の実施例5で使用した試薬を本発明の方法においてうまく使用できなかったことを示す。

#### 比較例16

銅薄片(Poudnet)100gを、比較例14に記載したように、しかしネオアルコキシトリ(ジオクチル)ピロホスファトチタネート(LICA-38、ケンリッヒペトロケミカルズ(Kenrich Petrochemicals))カップリング剤0.5gを含有しているエチレングリコール250gで処理した。71℃エージング試験において初期の読みが4,000オーム/スクエアであり、これはチタネートカッ

プリング剤それだけでは本発明の方法において有効でないことを示す。

酸化物のない銅の表面でのチタネートカップリング剤が公知に使用されているがゆえに、本発明において使用した試薬との適合性を試験した。ジエチレントリアミンおよび3,5-ジ-*t*-ブチル1,2-ジヒドロキシベンゼン各1gを、オルガノチタネートのエチレングリコール溶液にさらに添加して、この実施例を繰り返した。71℃エージング試験において以下の結果が得られた：

71℃での時間 (時間)	表面抵抗率 (オーム/スクエア)
0	0.27
20	0.6
96	0.7
168	1.4
288	2.0
336	5.0
624	12.0
888	500K

この実験は、所望ならば、カップリング剤を、耐酸化性を損なうことなく、本発明の処理においてそれを含むことによって、銅表面に施与することができることを示す。事実、実施例5を超えた、いくつかの改善が観察された。

